

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

05
PATENT SCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 294 048 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
In Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvortrag

5(51) C 23 C 8/02
C 23 C 8/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 340 280 2	(22)	02.05.90	(44)	19.09.91
(71)	sloho (73)				
(72)	Lurcho, Wolfgang, Dr.-Ing.; Bombach, Hartmut, Dr.-Ing.; Spanglor, Alfred, Dr.-Ing., DE				
(73)	Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 8, O - 9200 Freiberg, DE				
(54)	Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen				

(55) Eisenwerkstoffe; Nitrieren; ammoniakhaltige Gasmischung; Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen; Eisenbeschichtung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen, insbesondere von mittel- und hochlegierten Eisenwerkstoffen, für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen zur Erzeugung von nitridhaltigen Randschichten. Ziel der Erfindung ist es, durch Nitrieren in einer ammoniakhaltigen Gasmischung nitridhaltige Randschichten hoher Qualität auch auf schwer nitrierbaren Eisenwerkstoffen, wie mittel- oder hochlegierten Eisenwerkstoffen, zu erzeugen. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, auf Eisenwerkstoffoberflächen einen Oberflächenzustand herzustellen, der das Erzeugen nitridhaltiger Randschichten ohne gesonderte Verfahrensschritte beim Behandeln in gasförmigen ammoniakalischen Gasmischungen, bei geringem Arbeitsaufwand reproduzierbar auf der vorgesehenen Fläche ermöglicht und bei dem nicht durch werkstoffartfremde Reaktionsprodukte ein erneuter Schutz für das Eindringen von Stickstoff in die zu behandelnde Oberfläche aufgebaut wird. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß vor dem Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasmischungen auf die zu nitrierenden Eisenwerkstoffoberflächen im entfetteten Zustand eine 0,0001–0,03 mm dicke werkstoffarteilene, festhaftende Eisenschicht aufgebracht wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen, indem die Werkstoffoberflächen im entfetteten Zustand beschichtet werden, gekennzeichnet dadurch, daß eine 0,0001–0,03 mm dicke werkstoffartelige, festhaftende Eisenschicht aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Eisenschicht durch elektrolytische Eisenabscheidung oder durch thermisches Spritzen aufgebracht wird.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Eisenwerkstoffoberflächen, insbesondere von mittel- und hochlegierten Eisenwerkstoffen, für das Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen zur Erzeugung von nitridhaltigen Randschichten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Erzeugen nitridhaltiger Randschichten auf Eisenwerkstoffen in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen bereitet bei Eisenwerkstoffen insbesondere dann durch auftretende hemmende Oberflächenzustände Probleme, wenn diese Eisenwerkstoffe mittlere oder hohe Legierungsanteile von Chromium, Chromium und Nickel und eventuell weiteren Elementen aufweisen. Für die Beseitigung dieser, die Nitrierung in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen hemmenden Oberflächenzustände wurde eine Vielzahl von Lösungen vorgeschlagen. Neben der Modifizierung der Nitrieratmosphären sind Lösungen zur mechanischen oder chemischen Vorbehandlung (Sidan, H.: Nitrieren von rost- und säurebeständigen Stählen, Technische Rundschau (1966) Nr. 24, S. 9–13; Nr. 28 S. 3–7; Nr. 42 S. 33–37 und 45; DE-AS 1276336; Gersche, A., und H. G. Weldinger: Metalloberfläche 22 (1968), Heft 11, S. 336–341), zum Aufbringen von Überzügen aus Kupfer (Jones, B.: Stahl und Eisen 68 (1938) S. 40), von Überzügen zum Freisetzen schichtstörender Verbindungen (DD 156718 – dichlormethan-aceton-haltige Polyvinylchloridlösung), von Überzügen zur Schichtumwandlung (DD 152947 – Konversionsschicht aus Ferroxalat) und von Überzügen zur Schichtaktivierung (Mischung aus Molaminderivaten und Carbonaten). Die Ergebnisse all dieser Verfahren sind unbefriedigend, da durch das jeweilige Verfahren keine generelle Wirkung bei allen Werkstoffen erreicht wird, die einzelnen Methoden nicht reproduzierbar sind, die zusätzlichen Arbeits- und Verfahrensschritte einen zu hohen Aufwand erfordern bzw. durch sich bildende werkstoffartfremde Reaktionsprodukte die Oberfläche ganz oder teilweise erneut vor dem Eindringen von Stickstoff geschützt wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch Nitrieren in einer ammoniakhaltigen Gasgemischung nitridhaltige Randschichten hoher Qualität auch auf schwer nitrierbaren Eisenwerkstoffen, wie mittel- oder hochlegierten Eisenwerkstoffen, zu erzeugen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, auf Eisenwerkstoffoberflächen einen Oberflächenzustand herzustellen, der das Erzeugen nitridhaltiger Randschichten ohne gesonderte Verfahrensschritte beim Behandeln in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen bei geringem Arbeitsaufwand reproduzierbar auf der vorgesehenen Fläche ermöglicht und bei dem nicht durch werkstoffartfremde Reaktionsprodukte ein erneuter Schutz für das Eindringen von Stickstoff in die zu behandelnde Oberfläche aufgebaut wird.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß vor dem Nitrieren in gasförmigen ammoniakhaltigen Gasgemischungen auf die zu nitrierenden Eisenwerkstoffoberflächen im entfetteten Zustand eine 0,0001–0,03 mm dicke werkstoffartelige, festhaftende Eisenschicht aufgebracht wird. Die Eisenschicht kann vorteilhafterweise durch elektrolytische Eisenabscheidung oder thermisches Spritzen aufgebracht werden. Dabei ist es möglich, die Eisenschicht nur partiell auf die zu nitrierenden Oberflächenbereiche aufzubringen. Bei der elektrolytischen Eisenabscheidung kann eine partielle Beschichtung dadurch realisiert werden, daß auf die nicht zu nitrierende Oberfläche eine elektrisch isolierende Schicht aufgetragen wird, die die Eisenabscheidung verhindert. Für die Behandlung in der ammoniakhaltigen Gasgemischung ist es vorteilhaft, wenn die aufgetragene Eisenschicht äußerlich oxidiert ist. Die aufgetragene Eisenschicht bewirkt, daß beim Behandeln in ammoniakhaltigen Gasgemischungen ohne zusätzliche verfahrenstechnische Schritte reproduzierbare nitridhaltige Randschichten gebildet werden. Das Eindringen von Stickstoff verhindernde Reaktionsprodukte treten bei der Nitrierung nicht auf.

Ausführungsbispiel

Die geschliffene Oberfläche von 2 Proben aus dem Stahl x8CrNi18.8 wurden nach dem Entfetten wie folgt vorbereitet:

Probe 1 - unbehandelt

Probe 2 - wurde als Katode in einem Elektrolyten mit $200\text{ g FeSO}_4\text{ dm}^{-3}$ und $100\text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4\text{ dm}^{-3}$ 20 Minuten bei einer Stromdichte von 1 Adm^{-2} bei Raumtemperatur elektrolytisch mit Eis beschichtet. Als Anode diente ein Zinkblech. Der Elektrolyt wurde während der Elektrolyse mechanisch bewegt. Nach der Elektrolyse wurde die Probe mit Wasser und anschließend mit Methanol gespült und getrocknet.

Nach einer 6stündigen Gasoxinitrierbehandlung bei einer Nitrierkonzentration von 3 und der Nitriertemperatur von 590°C konnte folgendes Nitrierergebnis festgestellt werden:

Probe 1 - nicht nitriert und oberflächlich angelaufen

Probe 2 - Nitrierschichttiefe $h\text{ (kHz + 60HV0,1)} \approx 0,18\text{ mm}$

© EPODOC / EPO

PN - DD294048 A 19910919
 PA - FREIBERG BERGAKADEMIE (DE)
 IN - BOMBACH HARTMUT (DE); LERCHE WOLFGANG (DE); SPENGLER ALFRED (DE)
 AP - DD19900340286 19900502
 PR - DD19900340286 19900502
 DT - I

© WPI / DERWENT

AN - 1992-057678 [08]
 TI - Pretreatment or iron work material surface prior to nitriding - comprises cleaning and degreasing workpiece, coating with layer of firmly adhering iron pref. applied by electrolysis or thermal spraying
 AB - DD-294048 Pretreatment for Fe work materials (esp. medium or high alloy Fe materials) enhances the hardness and effectiveness of nitriding in a mixt. of gases contg. NH₃. In this process, the workpiece is cleaned and degreased, then coated with a layer of firmly adhering Fe. The Fe coating is pref. applied by electrolysis or thermal spraying.
 - USE/ADVANTAGE - Useful for forming nitrided edge layers. The method is low on work expenditure and is reproducible, and cost effective.
 - In an example, two degreased, polished specimens of X8CrNi 18.8 steel were treated as follows: 1. No treatment 2. Used as cathode in a stirred cell contg. 200g/dm³ FeSO₄ and 100g/dm³ (NH₄)₂SO₄ for 20 mins. at 1A/dm² and room temp. (anode was a pure Fe sheet). After the electrolysis the specimen was washed with water and then MeOH and dried. Next both specimens were treated in a nitriding atmos. at nitriding code 3 and a temp. of 590 deg. C. Results: Specimen 1-not nitrided, surface tarnished; Specimen 2.Nitride hardened depth h (RH+50HV0.1) = 0.18mm. (3pp Dwg.No.0/0)
 IW - PRETREATMENT IRON@ WORK MATERIAL SURFACE PRIOR NITRIDATION COMPRISE CLEAN DEGREASE WORKPIECE COATING LAYER FIRM ADHERE IRON@ PREFER APPLY ELECTROLYTIC THERMAL SPRAY
 AW - AMMONIA
 PN - DD294048 A 19910919 DW199208 000pp
 IC - C23C8/02
 MC - M13-D03A
 DC - M14
 PA - (FREI-N) BERGAKAD FREIBERG
 IN - BOMBACH H; LERCHE W; SPENGLER A
 AP - DD19900340286 19900502
 PR - DD19900340286 19900502

BEST AVAILABLE COPY

096 A (PANKRATOV V A) ,30 September 1984

AP - NL 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)